

①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑪ **DE 37 11 299 A 1**

⑳ Aktenzeichen: P 37 11 299.6
㉔ Anmeldetag: 3. 4. 87
㉕ Offenlegungstag: 13. 10. 88

⑤① Int. Cl. 4:
C 11 D 3/37
D 06 M 15/21
D 06 M 15/263
// D 06 L 1/12,
C 08 L 51/06

Behördeneigentum

DE 37 11 299 A 1

㉗ Anmelder:
BASF AG, 6700 Ludwigshafen, DE

㉘ Erfinder:
Kud, Alexander, Dr., 6509 Eppelsheim, DE; Trieselt,
Wolfgang, Dr., 6700 Ludwigshafen, DE; Hartmann,
Heinrich, Dr., 6703 Limburgerhof, DE

⑤④ Verwendung von Pffropfpolymerisaten auf Basis von Polyvinylpyrrolidon als Vergrauungsinhibitoren beim Waschen und Nachbehandeln von Synthefasern enthaltendem Textilgut

Verwendung von Pffropfpolymerisaten, die erhältlich sind durch Pffropfen von

(a) Polyvinylpyrrolidon eines Molekulargewichts (nach dem Viskositätsmittel) von 500 bis 150000 mit
(b) mindestens einem Vinylester, der sich von einer gesättigten 1 bis 6 C-Atome enthaltenden Monocarbonsäure ableitet und/oder (Meth)Acrylsäuremethylester oder -ethylester im Gewichtsverhältnis (a) : (b) von 1 : 0,5 bis 1 : 10, als Vergrauungsinhibitoren beim Waschen und Nachbehandeln von Synthefasern enthaltendem Textilgut.

DE 37 11 299 A 1

Patentansprüche

1. Verwendung von Pfropfpolymerisaten, die erhältlich sind durch Pfropfen von

- 5 (a) Polyvinylpyrrolidonen eines Molekulargewichts (nach dem Viskositätsmittel) von 500 bis 150 000 mit
 (b) mindestens einem Vinylester, der sich von einer gesättigten 1 bis 6 C-Atomen enthaltenden Monocarbonsäure ableitet, Methacrylsäuremethylester und/oder Methacrylsäureethylester

10 im Gewichtsverhältnis (a) : (b) von 1 : 0,5 bis 1 : 10 und deren Estergruppen gegebenenfalls bis zu 15 Mol.-% hydrolysiert sind, als Vergrauungsinhibitoren beim Waschen und Nachbehandeln von Synthefasern enthaltendem Textilgut.

2. Verwendung von Pfropfpolymerisaten nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie erhältlich sind durch Pfropfen von

- 15 (a) Polyvinylpyrrolidonen eines Molekulargewichts (nach dem Viskositätsmittel) von 2000 bis 50 000 mit
 (b) Vinylacetat

20 im Gewichtsverhältnis (a) : (b) von 1 : 1 bis 1 : 5.

3. Verwendung von Pfropfpolymerisaten, nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen K-Wert von 10 bis 200 (bestimmt nach H. Fikentscher in Dimethylformamid bei 25°C und einer Polymerkonzentration von 2 Gew.-%) haben.

25 4. Waschmittel auf der Basis von Tensiden, Gerüststoffen, Bleichmitteln und anderen üblichen Zusätzen, dadurch gekennzeichnet, daß sie als vergrauungsinhibierenden Zusatz 0,1 bis 5 Gew.-% in Pfropfpolymerisate n enthalten, die erhältlich sind durch Pfropfen von

- 30 (a) Polyvinylpyrrolidonen eines Molekulargewichts (nach dem Viskositätsmittel) von 500 bis 150 000 mit
 (b) mindestens einem Vinylester, der sich von einer gesättigten 1 bis 6 C-Atomen enthaltenden Monocarbonsäure ableitet, Acrylsäuremethylester, Acrylsäureethylester, Methacrylsäuremethylester und/oder Methacrylsäureethylester

35 im Gewichtsverhältnis (a) : (b) von 1 : 0,5 bis 1 : 10 und deren Estergruppen gegebenenfalls bis zu 15 Mol.-% hydrolysiert sind.

Beschreibung

40 Aufgrund gesetzgeberischer Maßnahmen ist es in vielen Ländern erforderlich, den Gehalt an Phosphaten in Waschmitteln stark herabzusetzen bzw. phosphatfreie Waschmittel anzubieten. Reduziert man jedoch den Gehalt an Phosphaten in Waschmitteln, so wird dadurch die Waschwirkung der Produkte verschlechtert. Phosphate wirken nicht nur als Sequestriermittel für Erdalkalimetall-Ionen, sondern auch als Inkrustierungs- und Vergrauungsinhibitoren. Während man das Problem der Inkrustierung, d. h. der Ablagerungen mineralischer Herkunft auf dem Waschgut durch Ersatz der Phosphate in Waschmitteln durch andere Stoffe in den Griff bekommen kann, ist dies bei dem Problem der Vergrauung, d. h. des Wiederanschmutzens der Wäsche mit Schmutzteilen und Fetten beim Waschen noch verbesserungsbedürftig. Das Problem der Vergrauung tritt vor allem bei Synthefasern enthaltendem Gewebe auf, insbesondere bei Polyester enthaltenden Textilien.

Aus der US-PS 44 44 561 ist bekannt, Copolymerisate, die als charakteristische Monomere

- 50 a) 50 bis 90 Gew.-% mindestens eines Vinylesters von C₁- bis C₄- alipatischen Carbonsäuren,
 b) 5 bis 35 Gew.-% mindestens eines N-Vinylactams,
 c) 1 bis 20 Gew.-% mindestens eines basischen Gruppen enthaltenden Monomeren oder dessen Salze oder Quaternierungsprodukte und
 d) 0 bis 20 Gew.-% mindestens eines mit den Monomeren a), b) und c) copolymerisierbaren sonstigen von
 55 Carboxylgruppen und basischen Gruppen freien Monomeren einpolymerisiert enthalten,

als Vergrauungsinhibitoren beim Waschen und Nachbehandeln von synthetische Fasern enthaltendem Textilgut zu verwenden.

60 Aus der DE-OS 15 44 860 ist die Herstellung von Pfropfpolymerisaten von Vinylestern mit Polyvinylpyrrolidon bekannt. Die Pfropfpolymerisate werden verseift und mit Diketen zu Reaktionsprodukten umgesetzt, die zur Herstellung von Filmen und Überzügen verwendet werden.

Aus der nicht vorveröffentlichten DE-Patentanmeldung P 35 36 530.7 ist bekannt, Pfropfpolymerisate, die erhältlich sind durch Pfropfen von Polyalkylenoxiden eines Molekulargewichts (nach dem Zahlenmittel) von 2 000 bis 100 000 auf Basis von Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid mit Vinylacetat im Gewichtsverhältnis (a) : (b) von 1 : 0,2 bis 1 : 10 und deren Acetatgruppen gegebenenfalls bis zu 15% verseift sein können, als Vergrauungsinhibitoren beim Waschen und Nachbehandeln von Synthefasern enthaltendem Textilgut zu verwenden.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, andere Vergrauungsinhibitoren für Waschmittel und

Vergrauungsinhibitoren zum Nachbehandeln von Synthesefasern enthaltendem Textilgut zur Verfügung zu stellen.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch Verwendung von Pfropfpolymerisaten, die erhältlich sind durch Pfropfen von Polyvinylpyrrolidon eines Molekulargewichts (nach dem Viskositätsmittel) von 500 bis 150 000 mit mindestens einem Vinylester, der sich von einer gesättigten 1 bis 6 C-Atome enthaltenden Monocarbonsäure ableitet, Acrylsäuremethylester, Acrylsäureethylester, Methacrylsäuremethylester und/oder Methacrylsäureethylester im Gewichtsverhältnis (a) : (b) von 1 : 0,5 bis 1 : 10 und deren Estergruppen gegebenenfalls bis zu 15 Mol.-% hydrolysiert sind, als Vergrauungsinhibitoren beim Waschen und Nachbehandeln von Synthesfasern enthaltendem Textilgut.

Die gemäß Erfindung zu verwendenden Produkte sind bekannt, vgl. DE-OS 15 44 860. Pfropfgrundlage, d. h. Komponente (a) der Pfropfpolymerisate, ist Polyvinylpyrrolidon, das ein Molekulargewicht (nach dem Viskositätsmittel) von 500 bis 150 000, vorzugsweise 2 000 bis 50 000 hat. Das Molekulargewicht nach dem Viskositätsmittel wurde charakterisiert nach V. Bühler und U. Klodwig, Acta Pharmaceutica Technologia 30 (4), 1984. Vorzugsweise verwendet man Homopolymerisate des N-Vinylpyrrolidons oder Copolymerisate des N-Vinylpyrrolidons mit anderen ethylenisch ungesättigten Monomeren. Die Copolymerisate des Vinylpyrrolidons enthalten mindestens 70 Gew.-% N-Vinylpyrrolidon einpolymerisiert. Das als Pfropfgrundlage verwendete Polyvinylpyrrolidon kann auch verzweigt sein.

Auf die Pfropfgrundlage (a) werden die Monomeren der Komponente (b) aufgepfropft. Hierbei handelt es sich um Vinylester, die sich von einer gesättigten 1 bis 6 C-Atome enthaltenden Monocarbonsäure ableiten, sowie um Acrylsäuremethylester, Acrylsäureethylester, Methacrylsäuremethylester, Methacrylsäureethylester sowie Mischungen der genannten (Meth)Acrylester und gegebenenfalls auch Mischungen der (Meth)Acrylester mit mindestens einem Vinylester. Geeignete Vinylester sind beispielsweise Vinylformiat, Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinyl-n-butytrat, Vinylisobutytrat, Valeriansäurevinylester, i-Valeriansäurevinylester und Capronsäurevinylester. Von den genannten Monomeren der Gruppe (b) verwendet man vorzugsweise Vinylacetat, Vinylpropionat, Methylacrylat oder Mischungen aus Vinylacetat und Methylacrylat.

Zur Herstellung der Pfropfpolymerisate werden die in Betracht kommenden Polyvinylpyrrolidone der Komponenten (a) mit den Monomeren der Komponente (b) in Gegenwart von Radikale bildenden Initiatoren oder durch Einwirkung energiereicher Strahlung, worunter auch die Einwirkung energiereicher Elektronen verstanden werden soll, gepfropft. Hierbei kann man so vorgehen, daß man das Polyvinylpyrrolidon in mindestens einem Monomer der Gruppe (b) löst und nach Zugabe eines Polymerisationsinitiators die Mischung auspolymerisiert. Die Pfropfpolymerisation kann auch halbkontinuierlich durchgeführt werden, indem man zunächst einen Teil, z. B. 10% des zu polymerisierenden Gemisches aus Polyvinylpyrrolidon, mindestens einem Monomeren der Gruppe (b) und Initiator vorlegt, auf Polymerisationstemperatur erhitzt und nach dem Anspringen der Polymerisation den Rest der zu polymerisierenden Mischung nach Fortschritt der Polymerisation zugibt. Die Pfropfpolymerisate können auch dadurch erhalten werden, daß man die Polyvinylpyrrolidone der Gruppe (a) in einem Reaktor vorlegt, auf die Polymerisationstemperatur erwärmt und mindestens ein Monomer der Gruppe (b) und einen Polymerisationsinitiator entweder auf einmal, absatzweise oder vorzugsweise kontinuierlich zufügt und polymerisiert.

Das Gewichtsverhältnis der Komponenten (a) zu (b) beträgt 1 : 0,5 bis 1 : 10, vorzugsweise 1 : 1 bis 1 : 5. Vorzugsweise verwendet man als Pfropfgrundlage ein Homopolymerisat des N-Vinylpyrrolidons mit einem Molekulargewicht von 2000 bis 50 000 (nach dem Viskositätsmittel) auf das Vinylacetat aufgepfropft ist. Die Pfropfpolymerisate haben einen K-Wert von 10 bis 200 (bestimmt nach H. Fikentscher in Dimethylformamid bei 25°C und einer Polymerkonzentration von 2 Gew.-%).

Als Polymerisationsinitiatoren eignen sich vor allem organische Peroxide, wie Diacetylperoxid, Dibenzoylperoxid, Succinylperoxid, Di-tert.-Butylperoxid, tert.-Butylperbenzoat, tert.-Butylperpivalat, tert.-Butylpermaleinat, Cumolhydroperoxid, Diisopropylperoxidcarbammat, Bis-(o-toluoyl)-peroxid, Didekanoylperoxid, Diocteronoylperoxid, Dilauroylperoxid, tert.-Butylperisobutytrat, tert.-Butylperacetat, Di-tert.-Amylperoxid, tert.-Butylhydroperoxid sowie Mischungen der genannten Initiatoren, Redoxiinitiatoren sowie Azostarter.

Die Pfropfcopolymerisation erfolgt im Temperaturbereich von 50 bis 200, vorzugsweise 70 bis 140°C. Sie wird üblicherweise unter atmosphärischem Druck durchgeführt, kann jedoch auch unter vermindertem oder erhöhtem Druck ablaufen. Falls gewünscht, kann die oben beschriebene Pfropfcopolymerisation auch in einem Lösemittel durchgeführt werden. Geeignete Lösemittel sind beispielsweise Alkohole, wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, sec.-Butanol, tert.-Butanol, n-Hexanol und Cyclohexanol sowie Glykole, wie Ethylenglykol, Propylenglykol und Butylenglykol sowie Dimethyl- oder Ethylether der zweiwertigen Alkohole, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Glycerin und Dioxan. Die Pfropfcopolymerisation kann auch in Wasser als Lösemittel durchgeführt werden. In diesem Fall liegt zunächst eine Lösung vor, die in Abhängigkeit von der Menge der zugegebenen Monomeren der Komponente (b) in Wasser mehr oder weniger gut löslich ist und dispersen Charakter annehmen kann. Um wasserunlösliche Produkte, die gegebenenfalls während der Polymerisation entstehen können, in Lösung zu überführen, kann man beispielsweise organische Lösemittel zusetzen, wie einwertige Alkohole mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen, Aceton oder Dimethylformamid. Man kann jedoch auch bei der Pfropfpolymerisation in Wasser so verfahren, daß man die wasserunlöslichen Pfropfpolymerisate durch Zugabe üblicher Emulgatoren oder Schutzkolloide, z. B. Polyvinylalkohol, in eine feinteilige Dispersion überführt. Als Emulgatoren verwendet man beispielsweise ionische oder nicht ionische Tenside, deren HLB-Wert im Bereich von 3 bis 13 liegt. Zur Definition des HLB-Wertes wird auf die Veröffentlichung von W. C. Griffin, J. Soc. Cosmetic Chem., Band 5, 249 (1954) hingewiesen.

Die Menge an Tensiden, bezogen auf das Pfropfcopolymerisat, beträgt 0,1 bis 5 Gew.-%. Bei Verwendung von Wasser als Lösemittel erhält man Lösungen bzw. Dispersionen der Pfropfpolymerisate. Sofern man Lösungen des Pfropfpolymerisats in einem organischen Lösemittel herstellt bzw. in Mischungen aus einem organischen

Lösemittel und Wasser, so verwendet man pro 100 Gew.-Teile des Pfpfropfpolymerisates 5 bis 200, vorzugsweise 10 bis 100 Gew.-Teile des organischen Lösemittels oder des Lösemittelgemisches.

Nach der Pfpfropfpolymerisation kann das Pfpfropfpolymerisat gegebenenfalls einer partiellen Hydrolyse unterworfen werden, bei der bis zu 15 Mol.-% der aufgepfropften Monomeren der Komponente (b) hydrolysiert werden können. So führt beispielsweise die Hydrolyse von Pfpfropfpolymerisaten, zu deren Herstellung als Komponente (b) Vinyleste verwendet wurden, zu Vinylalkohol-Einheiten enthaltenden Pfpfropfpolymeren. Die Hydrolyse kann beispielsweise durch Zugabe einer Base, wie Natronlauge, Kalilauge oder Ammoniak oder organischen Aminen oder auch durch Zugabe von Säuren und gegebenenfalls Erwärmen der Mischung vorgenommen werden.

Die oben beschriebenen Pfpfropfpolymerisate werden erfindungsgemäß in Waschmitteln mit reduziertem Phosphatgehalt (darunter soll ein Phosphatgehalt von weniger als 25 Gew.-% Natriumtriphosphat verstanden werden) oder in phosphatfreien Waschmitteln verwendet. Zur Vergrauungsinhibierung beim Waschen werden die oben beschriebenen Pfpfropfpolymerisate handelsüblichen Waschmittelformulierungen in einer Menge von 0,1 bis 5, vorzugsweise 0,3 bis 3 Gew.-%, bezogen auf die Waschmittelmischung, zugesetzt. Die Pfpfropfpolymerisate können dabei in Form eines Granulats, einer Paste, einer hochviskosen Masse, als Dispersion oder als Lösung in einem Lösemittel der Waschmittelformulierung zugegeben werden. Die Pfpfropfpolymerisate können auch an der Oberfläche von Stellmitteln, z. B. Natriumsulfat oder Gerüststoffen (Zeolithen) sowie anderen festen Hilfsstoffen der Waschmittelformulierung adsorbiert werden.

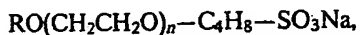
Handelsübliche, pulverförmige Waschmittel, deren Phosphatgehalt unter 25 Gew.-% liegt bzw. Waschmittel, die überhaupt phosphatfrei sind, enthalten als einen wesentlichen Bestandteil Tenside, z. B. C₈- bis C₁₂-Alkylphenolethoxylate, C₁₂- bis C₂₀-Alkanolethoxylate, sowie Blockcopolymerisate des Ethylenoxids und Propylenoxids. Die Polyalkylenoxide sind bei Raumtemperatur bis zu Temperaturen von 70°C feste Stoffe und gut in Wasser löslich bzw. dispergierbar. Es handelt sich hierbei um lineare oder verzweigte Umsetzungsprodukte von Ethylenoxid mit Propylenoxid und/oder Isobutylenoxid, die eine Blockstruktur besitzen oder die auch statistisch aufgebaut sein können. Die Endgruppen der Polyalkylenoxide können gegebenenfalls verschlossen sein. Hierunter soll verstanden werden, daß die freien OH-Gruppen der Polyalkylenoxide verethert und/oder verestert und/oder aminiert und/oder mit Isocyanaten umgesetzt sein können.

Als Bestandteil pulverförmiger Waschmittel eignen sich auch anionische Tenside, wie C₈- bis C₁₂-Alkylbenzolsulfonate, C₁₂- bis C₁₆-Alkylsulfonate, C₁₂- bis C₁₆-Alkylsulfosuccinate und sulfatierte ethoxylierte C₁₂- bis C₁₆-Alkanole.

Die pulverförmigen Waschmittel können außerdem Polycarbonsäuren bzw. deren Salze enthalten, beispielsweise Weinsäure oder Zitronensäure.

Ein weiterer wichtiger Bestandteil in Waschmittelformulierungen sind Inkrustierungsinhibitoren. Bei diesen Stoffen handelt es sich beispielsweise um Homopolymerisate der Acrylsäure, Methacrylsäure und Maleinsäure bzw. um Copolymerisate, z. B. Copolymerisate aus Maleinsäure und Acrylsäure. Copolymerisate aus Maleinsäure und Methacrylsäure bzw. um Copolymerisate von a) Acrylsäure und/oder Methacrylsäure mit b) Acrylsäureestern, Methacrylsäureestern, Vinylestern, Allylestern, Itaconsäureestern, Itaconsäure, Methylenmalonsäure, Methylenmalonsäureester, Crotonsäure und Crotonsäureester. Außerdem kommen Copolymere aus Olefinen und C₁- bis C₄-Alkyl-vinylethern in Betracht. Das Molekulargewicht der Homo- und Copolymerisate beträgt 1000 bis 100 000. Die Inkrustationsinhibitoren werden in einer Menge von 0,5 bis 10 Gew.-% in Waschmitteln verwendet, wobei sie in nicht neutralisierter Form, als Alkali- oder Ammoniumsalz sowie in partiell neutralisierter Form, z. B. Neutralisation von 40 bis 60 Gew.-% der Carboxylgruppen, eingesetzt werden.

Weitere Mischungsbestandteile von Waschmitteln können auch Korrosionsinhibitoren, monomere, oligomere und polymere Phosphate, Ethersulfonate auf der Basis von ungesättigten Fettalkoholen, z. B. Oleylalkoholethoxylatbutylether und deren Alkalisalze sein, die beispielsweise mit Hilfe der Formel



in der $n = 5-40$, R = Oleyl ist, charakterisiert werden können. Pulverförmige Waschmittel können auch Zeolithe in einer Menge von 5 bis 30 Gew.-% enthalten. Die meisten Waschmittelformulierungen enthalten außerdem Bleichmittel in einer Menge von 3 bis 25 Gew.-%, z. B. Natriumperborat. Außerdem können die Waschmittelformulierungen gegebenenfalls noch Bleichaktivatoren, Weichmacher, Entschäumer, Parfum, optische Aufheller und Enzyme enthalten. Stellmittel, wie Natriumsulfat, sind in einer Menge von 10 bis 30 Gew.-% in Waschmitteln enthalten.

Die oben beschriebenen Pfpfropfpolymerisate können auch als Zusatz zu Flüssigwaschmitteln verwendet werden. Die Flüssigwaschmittel enthalten als Abmischkomponente flüssige oder auch feste Tenside, die in der Waschmittelformulierung löslich oder zumindest dispergierbar sind. Als Tenside kommen hierfür die Produkte in Betracht, die auch in pulverförmigen Waschmitteln eingesetzt werden sowie flüssige Polyalkylenoxide bzw. polyalkoxylierte Verbindungen. Falls die Pfpfropfpolymerisate mit den übrigen Bestandteilen des Flüssigwaschmittels nicht direkt mischbar sind, kann man mit Hilfe geringer Menge an Lösungsvermittlern, z. B. Wasser oder eines mit Wasser mischbaren organischen Lösemittels, z. B. Isopropanol, Methanol, Ethanol, Glykol, Diethylenglykol oder Triethylenglykol, eine homogene Mischung herstellen.

Die Pfpfropfpolymerisate eignen sich außerdem als Zusatz beim Nachbehandeln von synthetische Fasern enthaltendem Textilgut. Sie werden zu diesem Zweck dem letzten Spülbad eines Waschmaschinenzyklus zugesetzt, wobei der Zusatz entweder zusammen mit einem an dieser Stelle üblicherweise angewendeten Wäscheweichspüler erfolgen kann oder — falls ein Weichspüler nicht erwünscht ist — allein anstelle des Weichspülers. Die Einsatzmengen betragen 0,01 bis 0,3 g/l Waschflotte. Die Verwendung der Pfpfropfpolymerisate im letzten Spülbad eines Waschmaschinenzyklus hat den Vorteil, daß die Wäsche beim nächsten Waschzyklus weit weniger

von abgelösten Schmutzteilen, die in der Waschflotte vorhanden sind, angeschmutzt wird als ohne den Zusatz des Vergrauungsinhibitors bei der vorausgegangenen Wäsche.

Die in den Beispielen angegebenen Teile sind Gew.-Teile, die Angaben in Prozent beziehen sich auf das Gewicht der Stoffe. Die K-Werte der Pfpfropcopolymerisate wurden nach H. Fikentscher, Cellulosechemie, Band 13, 58–64 und 71–74 (1932) in Dimethylformamid bei einer Temperatur von 25°C und einer Polymerkonzentration von 2 Gew.-% gemessen; dabei bedeutet $K = k \cdot 10^3$. Die Molekulargewichte der eingesetzten Polyvinylpyrrolidone a) wurden viskosimetrisch bestimmt (siehe Acta Pharmaceutica Technologica 30 (4), 1984).

Folgende Produkte wurden verwendet:

Pfpfropcopolymerisate 1 bis 12

Die Pfpfropcopolymerisate 1 bis 12 wurden hergestellt, indem man auf das jeweils in der folgenden Tabelle 1 angegebene Polyvinylpyrrolidon Vinylacetat bzw. Methylacrylat bei 105°C unter Verwendung von 1,5 Gew.-%, bezogen auf Polyvinylpyrrolidon, an tert.-Butylperpivalat aufpolymerisierte. Die K-Werte der erhaltenen Pfpfropcopolymerisate sind ebenfalls in Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1

Pfpfropcopolymer	Gewichtsverhältnis PVP/VAc/MA ¹⁾	M_v des eingesetzten PVP ²⁾	K-Wert
1	1 : 1,0	—	40 000–54 000
2	1 : 2,0	—	40 000–54 000
3	1 : 3,0	—	40 000–54 000
4	1 : 0,5	—	7 000–11 000
5	1 : 2,0	—	7 000–11 500
6	1 : 1,0	—	4 000–5 000
7	1 : 2,0	—	4 000–5 000
8	1 : 3,0	—	4 000–5 000
9	1 : 2,0	—	900 000–1 300 000
10	1 : 2,0	—	Polymer 4 zu 15 Mol.-% hydrolysiert
11	1 : —	2,0	7 000–11 500
12	1 : 2,0	—	Polymer 2, vollständig hydrolysiert (Vergleich)

¹⁾ PVP = Poly-N-Vinylpyrrolidon

VAc = Vinylacetat

MA = Methylacrylat

M_v = Viskositätsmittel des Molekulargewichts

Die vergrauungsinhibierende Wirkung der oben angegebenen Pfpfropcopolymerisate wurde folgendermaßen geprüft: Polyesterprüfgewebe und Polyester/Baumwoll-Mischgewebe wurden zusammen mit einem Standard-Schmutzgewebe einer Reihe von 3 Wäschen unterzogen. Das Schmutzgewebe wird nach jeder Wäsche erneuert, wobei das Testgewebe nach jeder Wäsche stärker anschmutzt. Der Weißgrad des Testgewebes nach der 3. Wäsche dient zur Beurteilung des Anschmutzgrades. Die Werte werden durch mehrfache Wiederholung und Mittelwertbildung gesichert. Die photometrische Messung der Remission in % wurde im vorliegenden Fall am Elrepho 2000 (Datacolor) bei der Wellenlänge 460 nm gemessen (Barium-Primärweißstandard nach DIN 5033).

Prüfbedingungen:

Prüfgerät:	Launder-O-meter
Wasserhärte:	3,5 mmol Ca/l, Ca: Mg = 3 : 2
Flottenmenge:	250 ml
Flottenverhältnis:	1 : 10
Versuchstemperatur:	35 bis 60°C
Versuchsdauer:	30 Minuten (mit Aufheizzeit)
Waschmittelkonzentration:	8 g/l

In den Beispielen wurde der Vergrauungsinhibitor jeweils in einer Menge von 0,5%, bezogen auf das Testwaschmittel zugesetzt. Die Prüfgefäße enthielten jeweils 15 g Testgewebe (5 g Polyester-, 5 g Polyester-Baumwollmisch- und 5 g Baumwollgewebe) und 10 g Schmutzgewebe. Als Schmutzgewebe diente Baumwollschmutzgewebe der Wäschereiforschungsanstalt Krefeld, und zwar WFK 10D.

Das verwendete Testwaschmittel hatte folgende Zusammensetzung:

C ₁₂ -Alkylbenzolsulfonat	6,25%
Talgfettalkohol umgesetzt mit 11 Ethylenoxid	4,7%
Seife	2,8%

Na-tripphosphat (90% Erhaltungsgrad)	20%
Na-perborat (Tetrahydrat)	20%
Na ₂ SO ₄	24%
Natriumdisilikat	6%
Mg Silikat	1,25%
Carboxymethylcellulose (CMC), Na-Salz	0,6%
Tetranatriumsalz der Ethylendiamintetraessigsäure	0,2%
Rest	Wasser auf 100%

Es handelt sich also um ein phosphatreduziertes Waschmittel, wie es nach Inkrafttreten der 2. Stufe der Phosphathöchstmengenverordnung zum deutschen Waschmittelgesetz seit Januar 1984 im Handel anzutreffen ist.

Tabelle 2 zeigt die Erhöhung der Remission von Polyester- und Polyester/Baumwollmischgewebe nach Zusatz von 0,5% der erfindungsgemäß zu verwendenden Produkte, bezogen auf das Gewicht des eingesetzten Testwaschmittels. In Tabelle 2 sind außerdem die Ergebnisse von Vergleichsbeispielen angegeben.

Tabelle 2

Beispiele	Zusatz 0,5%, bezogen auf Testwaschmittel	% Remission PES	PES/BW
1	Pfropfpolymer 1	57,6	63,1
2	Pfropfpolymer 2	63,5	64,4
3	Pfropfpolymer 3	59,7	62,6
4	Pfropfpolymer 4	64,1	65,3
5	Pfropfpolymer 5	66,5	67,8
6	Pfropfpolymer 6	58,8	62,9
7	Pfropfpolymer 7	59,9	64,2
8	Pfropfpolymer 8	58,8	63,0
9	Pfropfpolymer 9	67,1	68,3
10	Pfropfpolymer 10	65,1	65,8
11	Pfropfpolymer 11	65,3	66,1
Vergleichs- beispiele		% Remission PES	PES/BW
1	—	44,8	61,2
2	VAc/VP/DEAEA ²⁾ Copolym. gemäß Beispiel 8 der US-PS 44 44 561	55,3	61,1
3	PVP ($M_v = 4000-5000$)	46,0	61,9
4	PVP ($M_v = 7000-11\ 500$)	45,3	62,3
5	PVP ($M_v = 40\ 000-54\ 000$)	46,6	61,0
6	PVP ($M_v = 900\ 000-1\ 300\ 000$)	47,2	62,5
7	PVAc-Dispersion in Wasser (K-Wert 42,0)	48,5	60,8
8	Pfropfpolymer 12	45,2	61,0

²⁾ DEAEA = Dimethylaminoethylacrylat

Die Tabelle 2 zeigt, daß die Homopolymeren PVP, PVAc und (das vollständig verseifte Pfropfpolymer 12) praktisch keine Wirksamkeit als Vergrauungsinhibitor besitzen.

Die gepfropften Polymeren zeigen ausnahmslos eine bessere Wirksamkeit als das Copolymer der US-PS 44 44 561.